

E 5671-01

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

BACK

NEXT

2 / 3

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-073900

(43)Date of publication of application : 18.03.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/52

(21)Application number : 08-054809

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 12.03.1996

(72)Inventor : BABA YOSHITAKA
TADOKORO MIKIYAKI
YAMAWAKI AKIFUMI

(30)Priority

Priority number : 07168563

Priority date : 04.07.1995

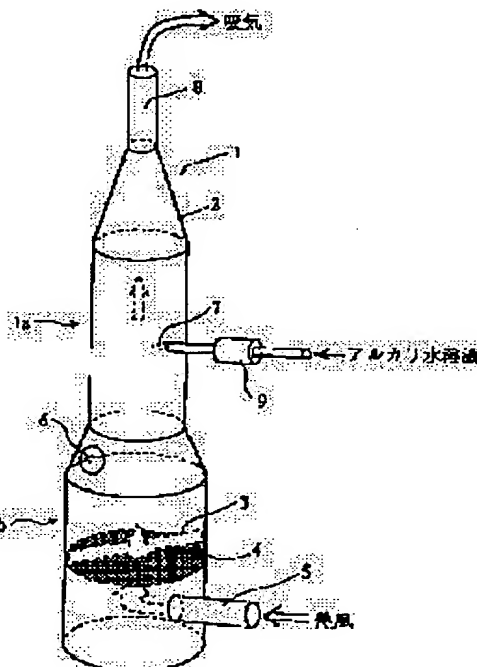
Priority country : JP

(54) MANUFACTURE OF NICKEL ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR ALKALINE STORAGE BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance the rate at which a nickel active material is utilized in an alkaline storage battery and batter characteristics such as high-rate discharging characteristic by suppressing formation of a lump of particles caused by caking of the particles when fabricating the nickel active material through the alkali heat treatments of nickel hydroxide having a cobalt compound on its surface.

SOLUTION: Particles of nickel hydroxide with cobalt hydroxide precipitated on their surfaces are stored on the mesh disk 4 of a fluid granulating device 1. Hot air is fed into a hot air inlet 5 from the outside, air is exhausted to the outside from an air outlet 8, and as the particles are heated by the hot air they are stirred by a stirring blade 3 and distributed by means of the hot air. Under these conditions a pump 9 is operated to spray alkali aqueous solution from a spray nozzle 7. After the spraying, stirring is continued in stream of hot air to complete alkali heat treatments.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

17.02.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

J1033 U.S. PTO

09/805509

03/14/01

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-73900

(43) 公開日 平成9年(1997)3月18日

(51) Int.Cl.⁴

H 0 1 M 4/52

識別記号

庁内整理番号

F I

H 0 1 M 4/52

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平8-54809

(22) 出願日 平成8年(1996)3月12日

(31) 優先権主張番号 特願平7-168563

(32) 優先日 平7(1995)7月4日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 馬場 良賢

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 田所 幹朗

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 山脇 章史

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

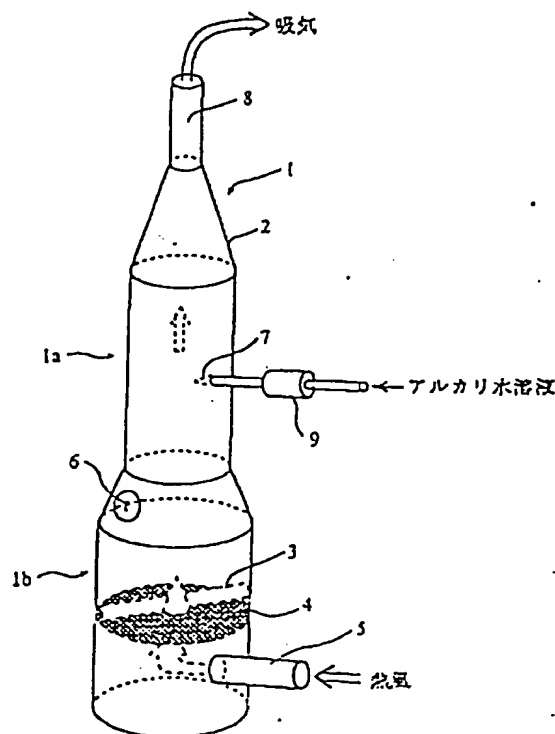
(74) 代理人 弁理士 中島 司朗

(54) 【発明の名称】 アルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 コバルト化合物が表面に配された水酸化ニッケルをアルカリ熱処理してニッケル活物質を作製する際に、粒子の粘結による粒子塊の発生を抑制し、アルカリ蓄電池における活物質利用率、高率放電特性等の電池特性を向上させる。

【解決手段】 表面に水酸化コバルトが析出された水酸化ニッケルの粒状物を、流動造粒装置1のメッシュ円板4上に収納する。外部から熱風入口5に熱風を送り込むと共に空気出口8から外部に吸気を行い、熱風で粒状物を加熱しながら攪拌羽根3で攪拌すると共に、熱風で粒状物を分散させる。この状態で、ポンプ9を作動させて、スプレーノズル7からアルカリ水溶液を噴霧する。噴霧後、熱気流中での攪拌を続けることによってアルカリ熱処理を完結させる。



加熱するという方法を示した。

〔0007〕

〔発明が解決しようとする課題〕しかしながらこのような処理方法の場合、加熱する工程において、複数の水酸化ニッケル粒子がコバルト化合物によって粘結することによって粒子塊が生成し、作製された活物質に、粒子塊が含まれてしまうという問題があった。この粒子塊の発生は、加熱する工程を攪拌しながら行っても避けることはできなかった。

〔0008〕粒子塊が含まれた活物質は、そのままでは発泡ニッケル等の正極に充填することが困難である。従って、これを粉碎して使用していたが、粉碎時に表面のコバルト化合物が部分的に剥がれてしまい、その分、アルカリ熱処理したコバルト化合物による高率放電時の利用率向上の効果が損なわれることになる。本発明は、このような課題に鑑み、コバルト化合物が表面に配された水酸化ニッケルをアルカリ熱処理してニッケル活物質を作製する製法において、粒子の粘結による粒子塊の発生を抑えることによって、アルカリ蓄電池における活物質利用率、高率放電特性等の電池特性を向上させることを目的とする。

〔0009〕

〔課題を解決するための手段〕上記目的を達成するため、本発明は、水酸化ニッケルを主成分とする粒子の表面にコバルト化合物が配されてなる粒状物に対して、アルカリ水溶液を混合するアルカリ混合ステップと、アルカリ水溶液が混合された粒状物を加熱する加熱ステップとを備えたアルカリ蓄電池用ニッケル電極活物質の製造方法において、加熱ステップで、アルカリ水溶液が混合された粒状物を流動又は分散させながら加熱する。或は、アルカリ混合ステップで、粒状物を加熱空気中で流動又は分散させながらアルカリ水溶液を噴霧する。

〔0010〕従来のように、アルカリ水溶液に含浸して加熱する方法では、加熱時において粒状物に付着したアルカリ水溶液にコバルト化合物が一部溶け込み、これが再析出されるのに伴って隣合う粒状物が粘結されるが、本発明の製法のように、アルカリ水溶液が混合された粒状物を流動又は分散させながら加熱すると、コバルト化合物が再析出されるときに、隣合う粒子物が粘結されるのが防止され、粒子塊の生成が抑えられる。また、粒状物を加熱空気中で流動又は分散させながらアルカリ水溶液を噴霧すると、粒子に付着したアルカリ水溶液がすぐに乾燥し、隣合う粒子物が粘結されない。

〔0011〕従って、本発明の製法によれば、正極に充填する際に従来発生していた粒子塊の粉碎に伴うコバルト化合物の脱落が防止されるため、従来製法による活物質と比べて、活物質利用率や高率放電特性が向上する。ここで、粒子塊の生成をさらに抑制し、より良好な活物質を作製するために、以下のようにすることができる。

〔0012〕アルカリ混合ステップにおいて、粒状物を多孔性の保持体上に保持し、保持体の下方から熱気流を通過させながらアルカリ水溶液を噴霧することによって、粒子塊の生成を抑制する効果がより高まる。ここで、保持体上で粒状物を機械的に攪拌しながら行うことによって、より効率よく処理することができる。用いる粒状物については、水酸化ニッケルに対するコバルト化合物の含有量が、水酸化コバルトに換算して1重量%～14重量%であることが、活物質利用率等の面から好ましい。

〔0013〕アルカリ混合ステップにおいては、10重量%～40重量%のアルカリ水溶液を用いて行うことが、活物質利用率等の面から好ましい。アルカリ熱処理の加熱温度は、40℃～150℃で行うことが、活物質利用率等の面から好ましい。

〔0014〕

〔発明の実施の形態〕本発明の活物質の製造方法について具体的に説明する。

〔実施の形態1〕モル比でニッケル1に対して、亜鉛0.02、コバルト0.02となるように硫酸ニッケル、硫酸亜鉛、硫酸コバルトの混合水溶液を調整し、これを攪拌しながら、水酸化ナトリウム溶液を徐々に滴下し、反応中pHを13～14に安定させることによって、水酸化ニッケルの結晶を析出させる。析出した水酸化ニッケルの結晶には、微量の亜鉛及びコバルトが固溶している。

〔0015〕次にこの水酸化ニッケルの結晶が析出した水溶液を攪拌しながら、比重1.30の硫酸コバルト水溶液と25重量%の水酸化ナトリウム水溶液とを滴下してpHを9～10に維持することによって、水酸化ニッケルの結晶を核とし、その表面に水酸化コバルトが析出した粒状物が生成する。なお、水酸化ニッケルの表面に析出させる水酸化コバルトの量、即ち生成した粒状物中の水酸化コバルトの含有量は、滴下する硫酸コバルト水溶液の濃度や、pHを9～10に維持して熟成する時間を調整することによって、所定の添加量に調整することができる。

〔0016〕この粒状物を、分取して水洗、乾燥する。そして、この粒状物を、以下のように、熱気流中で攪拌しながら、これにアルカリ水溶液を噴霧することによってアルカリ熱処理を行い、活物質を作製する。図1は、本実施の形態で用いる流動造粒装置の概略図である。ここでは、流動造粒装置1として、ホソカワミクロン(株)製の多機能型流動乾燥装置アグロマスタ(アグロマスタは商品名)を用いる。

〔0017〕この流動造粒装置1は、円筒形状の装置上部1aと、これより大径の円筒形状の装置下部1bとからなり、装置全体は、外筒板2によって囲まれ空気が上下方向に流通できるようになっている。装置下部1bの中央部には、粒状物を攪拌する攪拌羽根3が設置され、

されている。

〔0030〕このニーダ10を用いたアルカリ熱処理の一例を以下に示す。先ず、容器本体11の開口11aから、粒状物を仕込む。このとき、仕込量は、仕込んだ粒状物の上面がスプレーノズル14より下になるようにすることが必要である。開閉カバー16を閉じて、ブレード12を回転させながら、ヒータ15で容器本体11を加熱する。ブレード12の回転は、粒状物が容器本体11内で適度に分散されるように調整する。

〔0031〕容器本体11の内部が所定の熱処理温度に達したら、スプレーノズル14からアルカリ水溶液を噴霧する。これによって、加熱空気中で粒状物が流動しながら分散された状態で、粒状物にアルカリ水溶液が噴霧される。なお噴霧量については、実施の形態1と同様に設定する。そして、噴霧終了後、更に15分間程度、熱気流中での攪拌を続けることによってアルカリ熱処理を完結させる。

〔0032〕その後、ブレード12を停止し、開閉カバー16を開け、容器本体11を反転させて粒状物を取り出す。

〔実施の形態3〕実施の形態1と同様にして、水酸化ニッケルの結晶を核とし、その表面に水酸化コバルトが析出した粒状物を作製した。そして、作製した粒状物を、熱風を流通しつつミキサで攪拌しながらアルカリ水溶液を噴霧することによって、アルカリ熱処理を行い、活物質を作製した。

〔0033〕図3は、本実施の形態で用いるミキサ20の概略図である。ここでは、ミキサ20として、ホソカワミクロン(株)製のナウタミキサ(ナウタミキサは商品名)を用いる。このミキサ20は、円錐状の容器21の中に、スイングアーム22と、スイングアーム22の回転に伴って公転しながら自転するスクリュー23とが取り付けられ、スイングアーム22とスクリュー23は、モータ23によって回転駆動するようになっている。スイングアーム22の先端部には、アルカリ水溶液を噴霧するためのスプレーノズル24が取り付けられている。

〔0034〕容器21の上面開口を覆うカバー25には、容器21内に熱風を送り込むための送風口26と、粒状物を供給するための供給口27が設けられている。また、容器21の下端には、排出口28が設けられており、容器21内のものを連続的に排出できるようになっている。容器21の外面にはヒータ(不図示)が取り付けられている。

〔0035〕なお、スプレーノズル24には、カバー25の外部から、スイングアーム22の内部を経由してアルカリ水溶液が送り込まれるようになっている。このミキサ20を用いたアルカリ熱処理の一例を以下に示す。ヒータで容器21を加熱すると共に、送風口26から熱風を送り込んで、容器21の内部を所定の熱処理温度に

維持する。

〔0036〕スイングアーム22とスクリュー23を回転させ、スプレーノズル24からアルカリ水溶液を噴霧しながら、粒状物を、供給口27から連続的に仕込むと共に、排出口28から連続的に排出する。容器21内では、粒状物は、加熱空気中で、スクリュー23によって攪拌され、一部はスクリュー23によって加熱空気中に分散されながら、これに噴霧がなされる。

〔0037〕ここで、容器21内に滞留させる粒状物の量は、容器21の容積に対して20%程度となるように調整する。単位時間当りの粒状物の供給量は、粒状物のアルカリ熱処理を完結させるのに必要な時間(例えば20分)、粒状物が容器21内に滞留されるように調整する。水酸化ナトリウム水溶液の噴霧量は、実施の形態1と同様になるように調整する。

〔0038〕これによって、粒状物は、連続的にアルカリ熱処理がなされる。

〔実施の形態4〕本実施の形態では、粒状物に対する水酸化ナトリウム水溶液の混合を、加熱空気中での噴霧によって行わず、浸漬することによって行い、その後、加熱空気中で流動させながらアルカリ熱処理を行う。

〔0039〕即ち、実施の形態1と同様の方法で、表面に水酸化コバルトが析出した水酸化ニッケルの粒状物を作製する。そして、作製した粒状物を採取して、水洗、乾燥して、水酸化ナトリウム水溶液に浸漬した後、0.5時間の間、ビーカー中で攪拌しながら加熱することによってアルカリ熱処理を行う。

〔0040〕

〔実施例〕

〔実施例1〕実施の形態1の方法に従って、仕込み時の粒状物の含水量は約10重量%、アルカリ熱処理に用いる水酸化ナトリウム水溶液の濃度は25重量%、熱処理温度は80℃、コバルト量は10重量%という条件で活物質A1を作製した(表1参照)。

〔0041〕このように作製した活物質を観察したところ、粒子の大きさが揃っており、粒子塊はほとんど生成していなかった。この活物質を100メッシュ(150μm)のふるいにかけてところ全通した。

〔実施例2〕実施の形態2の方法に従って、仕込み時の粒状物の含水量は約10重量%、粒状物の仕込量は容器本体11の容積に対して40%程度、ブレード12の回転速度は約10rpm、アルカリ熱処理に用いる水酸化ナトリウムの濃度は25重量%、加熱温度は80℃、コバルト量は10重量%という条件で活物質A2を作製した。

〔0042〕このように作製した活物質を観察したところ、粒子の大きさが揃っており、粒子塊はほとんど生成していなかった。この活物質を100メッシュのふるいにかけてところ残量は1%以下であった。

〔実施例3〕実施の形態3の方法に従って、仕込み時の

ニ
イ
酸
ナ
トリ
ウム

10.5cc NaOH 水
100g 10g H₂O
比値 1.27

極板利用率＝放電容量測定値／極板の理論容量

*電池性能試験

各活物質を用いて試験用の電池を作製し、電池性能試験を行う。正極は、上記の極板利用率での製法と同様の製法で、公称容量1200mAhの正極を作製する。ただし、正極へ充填する活物質の重量は、共通であって、活物質を水酸化ニッケルのみからなるものとみなして公称容量から算出する。

〔0054〕また、負極は次の様にして作製する。ミッシュメタル(Mm)、ニッケル、コバルト、アルミニウム、マンガンをも1.0:3.6:0.6:0.2:0.6の比率で混合し、この混合物をアルゴンガス雰囲気の高周波誘導炉で合金溶湯とする。そして、この合金溶湯を冷却し、組成式 $Mm_{1.0}Ni_{3.6}Co_{0.6}Al_{0.2}Mn_{0.6}$ で表されるインゴットを作製する。このインゴットを粉碎して、平均粒子径が約100 μ mの水素吸蔵合金を作製する。

〔0055〕この水素吸蔵合金にポリエチレンオキシド等の結着剤と適量の水を加えて混合して水素吸蔵合金ペーストを作製し、パンチングメタルの両面に塗布し、乾燥した後、厚み0.4mmに圧延形成することによって、負極を作製する。更に、このように作製した各正極と共通の負極とを用いて、正極と負極とをセパレータを介して積層して渦巻状に巻かれてなる電極群を作製し、円筒状の外装缶に収納し、これにアルカリ電解液を含浸させて、円筒形の密閉式ニッケル-水素電池(AAサ

イズ)を作製する。なお、アルカリ電解液としては、7～8.5規定のKOH水溶液が用い、セパレータは、ナイロン製不織布を用いる。電池の理論容量は、正極によって規定し、負極の容量はそれより大きく1.5倍程度に設定する。

〔0056〕(1)単位活物質当りの容量測定

各試験用の電池について、120mAで16時間充電する。次に、240mAで放電終止電圧が1.0Vになるまで放電し、その放電容量を測定する。そして、次の式によって単位活物質当りの容量を算出する。

単位活物質当りの容量＝放電容量測定値／活物質重量

(なお、活物質重量はコバルト化合物等も含んだ活物質全体の重量をさす)

(2)高率放電特性

(a)2C放電

各試験用の電池について、120mAで16時間充電する。次に、2400mAで、放電終止電圧が1.0Vになるまで放電し、その放電容量を測定する。

〔0057〕(b)4C放電

各試験用の電池について、120mAで16時間充電する。次に、4800mAで、放電終止電圧が1.0Vになるまで放電し、その放電容量を測定する。

(試験結果及び考察)

〔0058〕

(表1)

活物質の記号	Co量 (wt%)	NaOH 水溶液濃度 (wt%)	熱処理温度 (℃)	単位物質 当り容量	高率放電特性	
					2C	4C
A1	10	25	80	105	221	449
A2	10	25	80	105	181	401
A3	10	25	80	104	175	392
A4	10	25	80	103	115	130
Y	10	25	80	100	100	100

表1には、実施例の活物質A1、A2、A3、A4と比較例の活物質Yについて、電池性能試験の(1)単位活物質当りの容量及び(2)高率放電特性の結果が示されている。なお、表1の数値は、活物質Yについての値を基準値100とし、これに対する比率で示されている。

〔0059〕表1の結果より、実施例の活物質A1、A2、A3、A4は、比較例の活物質Yと比べて、単位活物質当りの容量及び高率放電特性が高い値を示しており、アルカリ水溶液を混合した粒子を加熱空气中で熱処理するときに、攪拌しながら、即ち粒子を流動させながら処理することが好ましいことがわかる。また、活物質A1、A2、A3は、活物質A4及び活物質Yと比べて、単位活物質当りの容量及び高率放電特性が高い値ということもできる。

〔0060〕これは、活物質A1、A2、A3は、各粒子

において、水酸化ニッケル結晶核の表面全体を高次のコバルト酸化物が覆っており、且つ粒子塊がほとんどなく粉碎せずに正極に充填されたため、電池の正極に用いられたとき、高次のコバルト酸化物による導電性ネットワークの形成が良好であるのに対して、活物質A4、Yは、粉碎を必要としたため、水酸化ニッケル結晶核の表面を覆っていた高次のコバルト酸化物が脱落することによって、電池の正極に用いられたとき、導電性ネットワークの働きがその分だけ低下したためと考えらる。

〔0061〕活物質A1、A2、A3どうして比較した場合、単位活物質当りの容量は殆ど差がないが、高率放電特性については、活物質A1が最も高く、次いで活物質A2、活物質A3の順である。これは、アルカリ水溶液を充填する時における、加熱空气中への粒状物の分散及び拡散が、実施の形態1の場合が最も良好であって、次い

ばよい。例えば、回転ドラム中で粒状物を攪拌しながらそこに熱気流を通し、アルカリ水溶液を噴霧することによって実施することもできる。また、上記実施の形態においては、微量の亜鉛及びコバルトが固溶している水酸化ニッケルの結晶の表面に水酸化コバルトを析出させた粒状物を用いてアルカリ熱処理する例を示したが、水酸化ニッケルの結晶にカドミウム等が含まれている場合なども同様に実施できる。また、一般に、水酸化ニッケルを主成分とする粒子の表面にコバルト化合物が配された粒状物であれば、同様に実施することができる。

〔0071〕また、上記実施の形態では、アルカリ熱処理に用いるアルカリ水溶液として、水酸化ナトリウム水溶液を用いる例を示したが、水酸化カリウム水溶液等を用いたり、水酸化ナトリウム水溶液や水酸化カリウム水溶液に水酸化リチウムを少量添加したものをを用いても、実施することができる。

〔0072〕

〔発明の効果〕 以上のように、本発明の活物質の製造方法によれば、コバルト化合物が配された水酸化ニッケルをアルカリ熱処理する際に、粒子の粘結による粒子塊の発生が防止されるので、粒子塊の粉碎に伴うコバルト化合物の剥離を抑制することができる。

〔0073〕従って、従来のアルカリ熱処理法で製造さ

れた活物質と比べて、アルカリ蓄電池における活物質利用率や高率放電特性等の電池特性を向上させることができる。また、本発明の製法で、アルカリ熱処理を連続的に行うことも可能である。このように本発明は、アルカリ蓄電池の高容量化にとって価値ある技術である。

〔図面の簡単な説明〕

〔図1〕実施の形態1に係る流動造粒装置の概略図である。

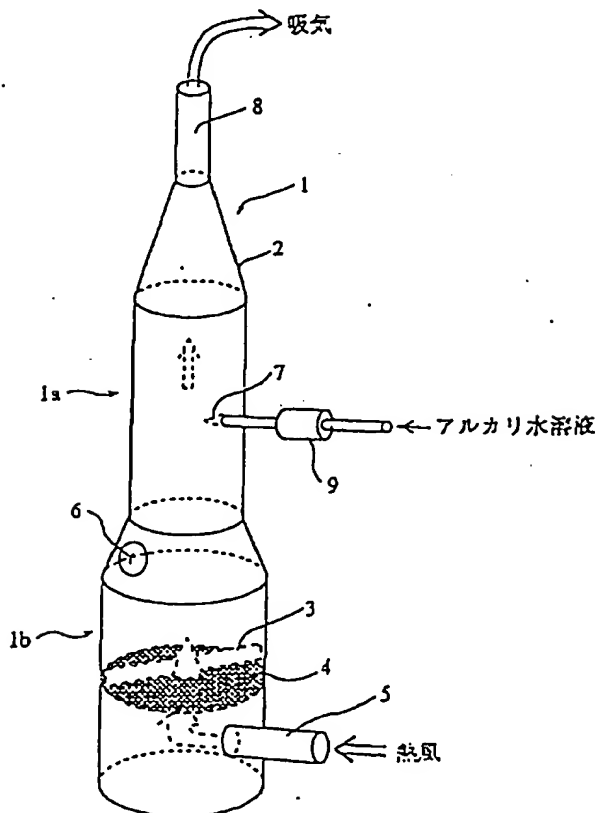
〔図2〕実施の形態2に係るニーダの概略図である。

〔図3〕実施の形態3に係るミキサの概略図である。

〔符号の説明〕

- 1 流動造粒装置
- 3 攪拌羽根
- 4 メッシュ円板
- 7 スプレーノズル
- 10 ニーダ
- 12 ブレード
- 14 スプレーノズル
- 20 ミキサ
- 22 スイングアーム
- 23 スクリュー
- 24 スプレーノズル

〔図1〕



〔図3〕

